

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Союз Советских
Социалистических
Республик



Комитет по делам
изобретений и открытий
при Совете Министров
СССР

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

332108

U.S.S.R.
GROUP 142
CLASS 260
RECORDED

Зависимое от авт. свидетельства № —

Заявлено 25.VI.1970 (№ 1450222/23-5)

с присоединением заявки № —

Приоритет —

Опубликовано 14.III.1972. Бюллетень № 10

Дата опубликования описания 17.IV.1972

М. Кл. С 08g 23/00

УДК 678.764.5(088.8)

Авторы
изобретения

О. К. Манагадзе, П. З. Ли, Г. Б. Алленова, Л. Д. Перцов
и Н. С. Зайцева

Заявитель

73362T-A. A25. /MAN25-06-70.
SU-450222. T46.
Managadze OK Li PZ Allenova GB.
*SU--332108-S.
malial.
C08g-23/00 (17-04-72)...
SIMPLE POLYETHER OLIGOMERS - FURYLGLYCIDYL
ETHER COPOLYM., WITH TETRAHYDROFURAN..

A5-H5, A5-H, A10-D3.

3 247

and excess CaCO_3 are removed by centrifuging. A soln. of the copolymer in (I) is treated with anionite AB-17 at 15-40°C to reduce the acid no. to below 0.03 mg KOH/g and the B content to below 0.001%. The copolymer is then dried in vacuo. The yield is 83.6%, OH group content 4.45% viscosity (30°C) 6.8 p, active O_2 content mg. equiv/g 0.002, f.p. < -30°C, furylglycidylether rings in copolymer wt. % 72.7.

73362T

Copolymerisation of furylglycidyl ether with tetrahydrofuran in the presence of BF_3 etherate and nucleophilic reagents, simple polyether oligomers suitable for further modification (through the ring double bonds, etc.) are obtained. In an example, 100 kg (1390 mol) of tetrahydrofuran (I) are mixed with 12 kg (194 mol) ethyleneglycol and cooled to -6 to -8°C, the water content must be 0.06-0.01%. 0.84 kg (6.0 mol) of BF_3 tetrahydrofuranate are added, the whole is mixed for 10-15 min., the acid value is noted and 180 kg (1170 mol) furylglycidyl ether are added over a 6 hr. period. The temp. during addition is kept at 6-18°C and is finally raised to 10-18°C for 2 hrs. while the mixture is stirred. Completion of the reaction is observed chromatographically. The acid polymerisate is treated with 0.5% water and then with CaCO_3 at 15-30°C so that the acid no. < 0.1 mg KOH/g. Neutralisation products

Стадии:

Подготовка исходного сырья

Сополимеризация

Очистка полимеризата от катализатора полимеризации

Сушка сополимера

Сополимеризацию проводят в реакторе, снабженном мешалкой, рубашкой, обратным холодильником, датчиком температуры, дозатором для подачи фурилглицидного эфира в процессе синтеза.

В реактор загружают 100 кг (1390 моль) тетрагидрофурана и 12 кг (194 моль) этиленгликоля. Смесь перемешивают при охлаждении до температуры (-6) — (+8)°C. Содержание влаги в смеси поддерживают в

ционную смесь выдерживают, перемешивая, 2 час при температуре 10—18°C.

Полноту вступления фурилглицидного эфира в реакцию контролируют хроматографическим методом ($\frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}]} = 3,5 - 6,5$ вес. ч). Кислый полимеризат с целью дезактивации катализатор увлажняют до содержания влаги 0,5% и обрабатывают углекислым кальцием.

Полимеризат обрабатывают солями углекислого кальция при 15—30°C до получения кислотного числа не более 0,1 мг KOH/g. Продукты нейтрализации и избыток углекис-

260-2D

528
393

51

417 1972

Союз Советских
Социалистических
РеспубликО П И С А Н И Е
ИЗОБРЕТЕНИЯ

332108

U.S.S.R.

GROUP 142

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ ПРОСТЫХ
ПОЛИЭФИРОВ

1

Известен способ получения олигомерных простых полиэфиров путем сополимеризации тетрагидрофурана и алкилглицидного эфира в присутствии эфирата трехфтористого бора и нуклеофильного реагента.

Предлагаемый способ предусматривает применение в качестве сомономеров для тетрагидрофурана фурилглицидного эфира, что позволяет расширить ассортимент простых полиэфиров, способных к дальнейшей модификации (реакции двойных связей цикла и др.).

Пример 1. Технологический процесс получения сополимера состоит из следующих стадий:

Подготовка исходного сырья

Сополимеризация

Очистка полимеризата от катализатора полимеризации

Сушка сополимера

Сополимеризацию проводят в реакторе, снабженном мешалкой, рубашкой, обратным холодильником, датчиком температуры, дозатором для подачи фурилглицидного эфира в процессе синтеза.

В реактор загружают 100 кг (1390 моль) тетрагидрофурана и 12 кг (194 моль) этиленгликоля. Смесь перемешивают при охлаждении до температуры $(-6) - (+8)^{\circ}\text{C}$.

Содержание влаги в смеси поддерживают в

2

пределах 0,06—0,01%. Далее в реактор вводят 0,84 кг (6,0 моль) тетрагидрофураната фтористого бора и после перемешивания в течение 10—15 мин отбирают пробу на соответствие заданному значению кислотного числа. Затем в реактор равномерно в течение 6 час вносят фурилглицидный эфир в количестве 180 кг (1170 моль).

Соотношение исходных реагентов (в моль):
10 тетрагидрофуран 1, фурилглицидный эфир 0,87, этиленгликоль 0,139, тетрагидрофуранат фтористого бора 0,0042. Температуру реакционной смеси в процессе синтеза поддерживают в пределах 6—18°C. После окончания
15 дозирования фурилглицидного эфира реакционную смесь выдерживают, перемешивая, 2 час при температуре 10—18°C.

Полноту вступления фурилглицидного эфира в реакцию контролируют хроматографическим методом $\left(\frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}]} = 3,5 - 6,5 \text{ вес. ч.} \right)$. Кислый полимеризат с целью дезактивации катализатор увлажняют до содержания влаги 0,5% и обрабатывают углекислым кальцием.

25 Полимеризат обрабатывают солями углекислого кальция при 15—30°C до получения кислотного числа не более 0,1 мг КОН/г.
30 Продукты нейтрализации и избыток углекис-

лого кальция отделяют от полимеризата на фильтрационной центрифуге.

Раствор сополимера в ТГФ, не вступившем в реакцию, повторно обрабатывают анионитом АВ-17—84С₂ (1,2—1,5 вес. ч. анионита на 100 вес. ч. раствора) при температуре 15—40°C до получения кислотного числа не более 0,03 мг КОН/г и содержания бора не более 0,001%. Нейтральный полимеризат подвергают сушке под вакуумом. При атмосферном давлении отгоняется большая часть ТГФ, не вступившего в реакцию, а затем сополимер сушат под вакуумом (температура 85—110°C, остаточное давление не более 10 мм рт. ст.) и анализируют на соответствие техническим требованиям. Выход сополимера 83,6%.

Характеристика сополимера:

Содержание гидроксильных групп, %	4,45
Кислотное число, мг КОН/100 г	0,017
Содержание бора, %	0,0001
Вязкость (температура 30°C), пз	6,8
Содержание активного кислорода, мг-экв/г	0,002
Температура застывания, °C ниже	—30

Содержание звеньев фурилглицидного эфира в сополимере, вес. % 72,7

Элементарный состав (в %): С 61; Н 3,2; О 30,8.

Пример 2. По способу, описанному в примере 1, в реактор загружают следующие компоненты [в кг (в моль)]:

Тетрагидрофуран	100	(1390)
Этиленгликоль	4,5	(72,0)
Тетрагидрофуранат фтористого бора	0,84	(6)
Фурилглицидный эфир	64,3	(417,0)

Соотношение исходных реагентов (моль):

Тетрагидрофуран	1,0
Фурилглицидный эфир	3,3
Этиленгликоль	0,07
Тетрагидрофуранат фтористого бора	0,0042

Выход сополимера 65,5% содержание фурилглицидного эфира 58 вес. %

Характеристика сополимера:

Содержание гидроксильных групп, %	3,2
Кислотное число, мг КОН/г	0,035
Содержание влаги, %	0,01
Вязкость (температура 30°C), пз	9,35
Содержание бора, %	0,001
активного кислорода, мг-экв/г	0,003
звеньев фурилглицидного эфира в сополимере, вес. %	56,8

Содержание фурилглицидного эфира, % вес. 56,8.

Некоторые свойства полиэфируретанов (ПЭУ), синтезированных на основе сополимеров тетрагидрофурана с фурилглицидным эфиром и тетрагидрофурана с окисью пропилена, представлены в таблице. Образцы ПЭУ получали предполимерным способом при изоцианатном индексе $\frac{NCO}{OH} = 2,2$. В качестве диизоцианатного компонента использовали 2,4-толуилendiизоцианат. Предполимеры структурировали при помощи 4,4'-метилен-ди-2-хлоранилина (МОСА), $NCO/NH_2 = 1/0,85$. Образцы отверждали при 100°C в течение 6 час.

Таблица

Образец	Физико-механические показатели					Набухание в дизельном топливе (t=50°С 7 суток), %	Содержание экстрагируемых ацетоном, %	Износ (v=0,3 м/сек P=3 кг/см²), г/час	Термостабильность				
	предел прочности при разрыве, кг/см²	удлинение при разрыве, %	остаточное удлинение, %	модуль, 100%	модуль, 300%				Потеря веса (в %) при температуре, С				
									100	200	400	500	
П.Э.У. на основе сополимера ТГФ и фурилглицидного эфира	220	340	2	76	208	2,29	5,6	0,8	0	0	10	64	75
П.Э.У. на основе											25	77,5	90

Предмет изобретения

Способ получения олигомерных простых полиэфиров путем сополимеризации тетрагидрофурана и глицидного эфира в присутствии эфирата трехфтористого бора и нукле-

офильных реагентов, отличающийся тем, что, с целью расширения ассортимента полиэфиров, способных к дальнейшей модификации, в качестве исходного глицидного эфира применяют фурилглицидный эфир.

Составитель С. Ерофеева

Редактор Л. Ушакова

Техред Е. Борисова

Корректор Е. Усова

Заказ 929/16

Изд. № 407

Тираж 448

Подписное

ЦНИИПИ Комитета по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР
Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5